

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Band:** 58 (1967)  
**Heft:** 5

**Artikel:** Microdosage photométrique des bromures et son application à la recherche des agents conservateurs bromés dans les boissons  
**Autor:** Brochon, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982953>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Microdosage photométrique des bromures et son application à la recherche des agents conservateurs bromés dans les boissons

Par R. Brochon

Institut de médecine légale de l'Université de Berne

Le présent travail a été effectué au *Laboratoire cantonal de Berne* durant les années 1960—61. Nous le publions à la demande de la sous-commission du Manuel suisse des denrées alimentaires chargée de l'élaboration du chapitre se rapportant aux agents conservateurs.

## I. Introduction

Les agents conservateurs bromés, ajoutés d'une manière illicite aux boissons, sont généralement l'acide monobromacétique ou ses esters (1). Il s'agit donc de substances que l'on peut en principe facilement isoler de la boisson suspecte par extraction à l'éther et caractériser à l'aide d'une méthode chromatographique appropriée (2). Cependant la méthode préconisée ci-dessus risque d'être inopérante, car les agents conservateurs bromés introduits dans une boisson s'hydrolysent assez rapidement (en l'espace de quelques semaines à quelques mois) avec formation de brome inorganique qui n'est plus extrait par l'éther. Aussi pour être efficace, la recherche d'agents conservateurs bromés devra-t-elle comporter les opérations suivantes:

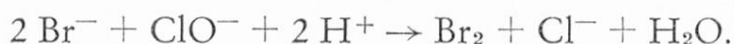
- a) On procédera d'abord au dosage du *brome organique*. Si celui-ci est positif, on peut être assuré que la boisson a été additionnée d'une substance étrangère. A titre de sécurité, on essayera d'identifier la substance suspecte à l'aide d'une méthode adéquate.
- b) Si l'on n'a pas pu déceler de brome organique, on procédera alors au dosage du *brome inorganique*. Une teneur relativement élevée en bromure dépassant nettement 1 mg/l (3), permettra de conclure à une adjonction déjà ancienne d'agents conservateurs bromés. Comme la teneur totale en bromure d'une boisson conservée reste faible, il est nécessaire de disposer d'une méthode permettant de doser quelques  $\mu\text{g}$  de bromure seulement.

Ceci nous a incité à élaborer une méthode photométrique ayant l'avantage d'être à la fois sensible, spécifique et remarquablement précise.

## II. Dosage photométrique de l'ion bromure

### 1. Principe

Il s'agit de la méthode à la fluorescéine. En présence d'un tampon acéto-acétique, on oxyde l'ion bromure en brome à l'aide de la chloramine T qui se comporte comme un hypochlorite:



Le brome libéré forme avec la fluorescéine (que nous désignerons par  $\text{FH}_4$  pour mettre en évidence les quatre hydrogènes substituables) un dérivé tétrabromé coloré en rose appelé *éosine*:



L'éosine possède un maximum d'absorption, situé à 525 nm, bien distinct de celui de la fluorescéine (490 nm).

En réalité, comme on travaille en présence d'excès de chloramine et de fluorescéine, la formation d'éosine est accompagnée de phénomènes secondaires:

- a) La chloramine réagit aussi avec la fluorescéine en formant un dérivé tétrachloré dont le maximum d'absorption se situe entre ceux de la fluorescéine et de l'éosine (à environ 505 nm):



- b) La chloramine excédentaire exerce une action blanchissante sur les dérivés bromé et chloré.

En résumé, la coloration obtenue est la résultante de trois phénomènes distincts dont le troisième est l'antagoniste des deux premiers: formation d'éosine, formation de dérivé chloré et action blanchissante de la chloramine. Ceci explique pourquoi la coloration globale mesurée ne suit pas la loi de Beer-Lambert.

### 2. Etude des méthodes existantes

- a) *Méthode originale de Hahn* (4)

*Hahn* laisse réagir le mélange *durant un temps déterminé* à un pH de 5,5, interrompt brusquement l'action de la chloramine en introduisant une solution alcaline de thiosulfate et compare la coloration obtenue à une gamme étalon préparée avec des quantités connues de bromure. Etant visuelle, la méthode est peu précise.

- b) *Méthode de Pohl* (5)

*Pohl* procède d'une manière analogue, mais mesure la coloration à l'aide d'un spectrophotomètre (à 525 nm). Nous avons étudié cette méthode en effectuant les mesures avec le photomètre ELKO II de ZEISS (filtre S 53) et constaté les inconvénients suivants:

- les sels étrangers (chlorures, etc.) modifient la vitesse de réaction et faussent ainsi le résultat des mesures.
- la courbe d'étalonnage, telle qu'elle est dessinée à la figure 1 fournit deux quantités de bromure différentes pour une même mesure photométrique.

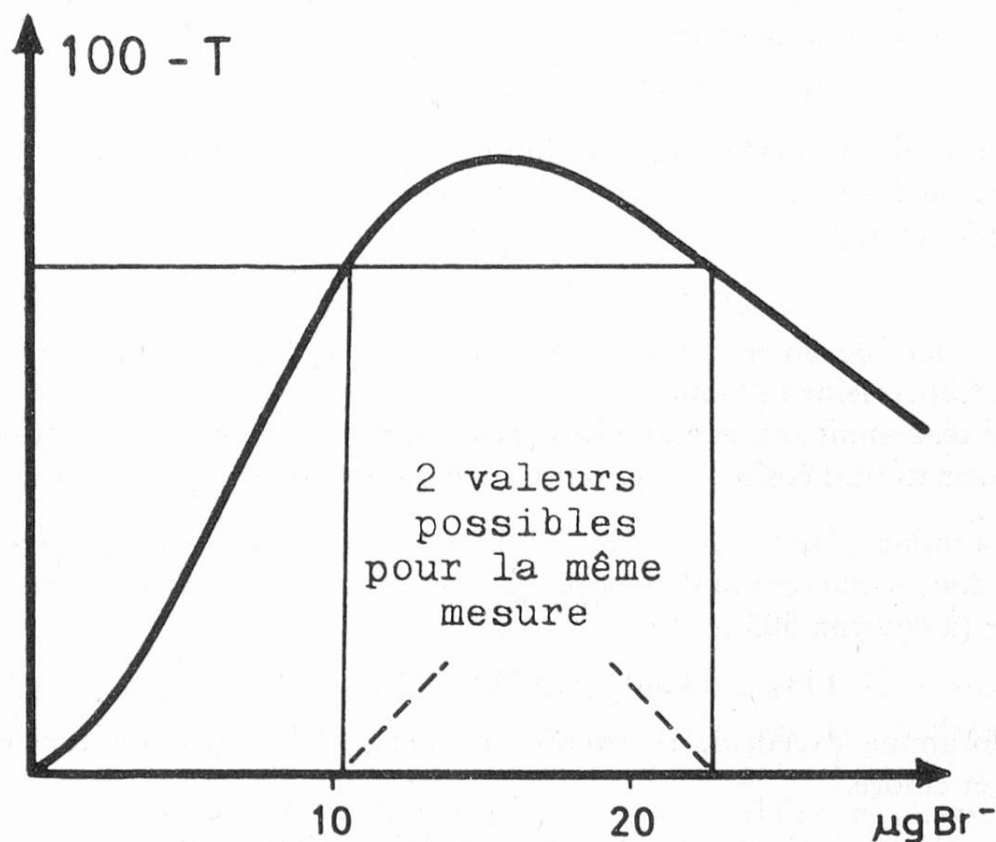


Figure 1. Courbe d'étalonnage d'après la méthode de Pohl.  
 T = Transmission mesurée contre l'essai à blanc.

### 3. Méthode personnelle

Au lieu de mesurer une coloration stabilisée obtenue après une durée de réaction fixe, nous suivons le développement de la réaction dans le photomètre de précision ELKO II de ZEISS (filtre S 53) jusqu'à ce que le maximum soit atteint et mesurons la transmission T correspondant à ce maximum. Le procédé a l'avantage de fournir des valeurs très reproductibles et supprime les inconvénients constatés lors de l'étude de la méthode de Pohl. Comme la coloration mesurée n'obéit pas à la loi de Beer-Lambert, il est plus avantageux de mesurer les transmissions, dont la lecture sur le tambour du photomètre est plus précise, que des densités optiques (extinctions).

Si l'on porte en abscisses les quantités de bromure mises en jeu et en ordonnées la différence ( $T_0 - T$ ), expression dans laquelle T désigne la transmission mesurée au moment où la coloration atteint son maximum et  $T_0$  la transmission de l'essai à blanc, on obtient la courbe représentée à la figure 2:

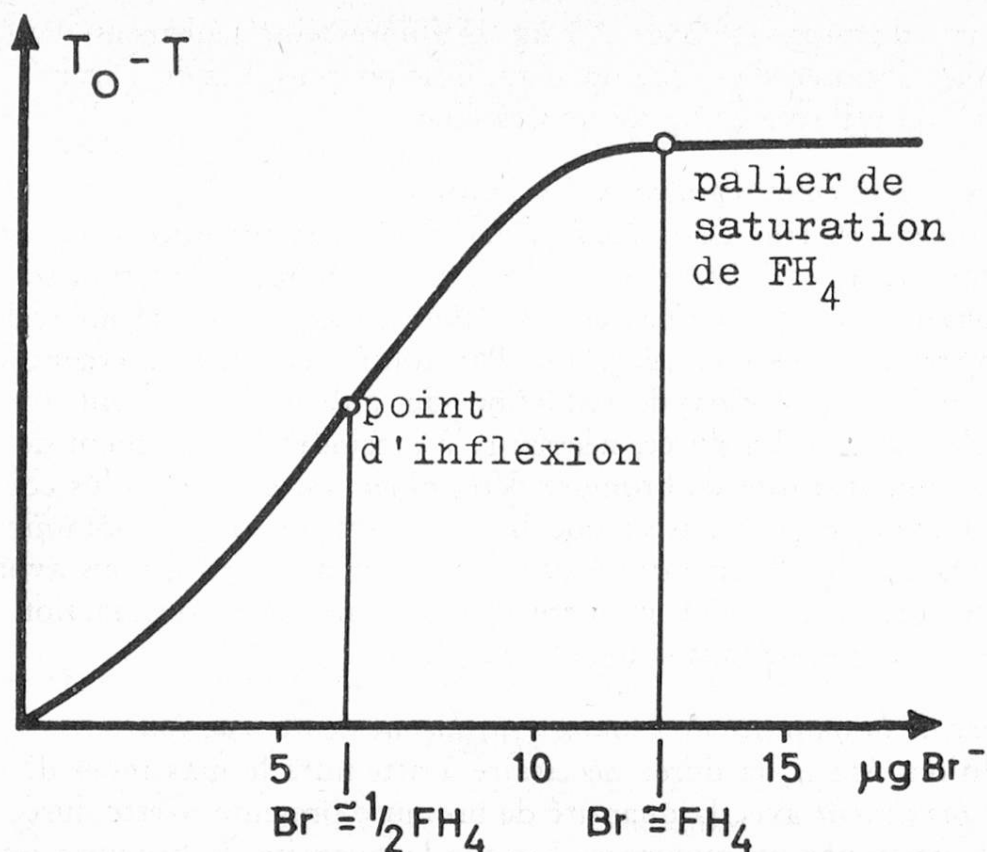


Figure 2. Courbe d'étalonnage d'après notre méthode.

La courbe d'étalonnage présente un *point d'inflexion* pour une quantité de bromure égale approximativement à la moitié de celle de la fluorescéine. Ce point d'inflexion correspond au maximum de précision du dosage photométrique.

Pour une quantité de bromure supérieure à celle de la fluorescéine, la courbe devient une droite horizontale (pour autant que le maximum de la coloration puisse encore être mesuré, car la réaction devient très rapide); on atteint alors le *palier de saturation* de la fluorescéine.

#### 4. Facteurs influençant le dosage photométrique et choix des conditions optimales

##### a) Quantité de fluorescéine

Celle-ci détermine les *dimensions* de la courbe d'étalonnage (hauteur du palier de saturation, champ d'application) mais est sans influence sur sa forme. La sensibilité de la méthode est d'autant plus grande que la quantité de fluorescéine est plus faible. Toutefois, en abaissant cette quantité, on restreint également le champ d'application. Afin de pouvoir doser des quantités de bromure allant *jusqu'à* 10  $\mu\text{g}$ , tout en conservant une sensibilité suffisante, nous avons fixé la quantité de fluorescéine à 12,5  $\mu\text{g}$ . Pour des quantités de bromure extrêmement faibles, inférieures à 2  $\mu\text{g}$ , il peut être avantageux d'établir

une courbe d'étalonnage avec 2,5  $\mu\text{g}$  de fluorescéine seulement. Par contre, si l'on désire disposer d'un champ d'application plus étendu (jusqu'à 20  $\mu\text{g}$  de bromure), on utilisera 25  $\mu\text{g}$  de fluorescéine.

b) *pH du milieu et concentration de la chloramine*

Le *pH* du milieu réagissant peut varier de 4 à 6 sans influencer notablement les valeurs de  $T_0 - T$ . De même, les variations de concentration de la chloramine sont sans effet notable sur ces valeurs. Ceci constitue un réel avantage par rapport à la méthode de Pohl. Par contre, ces deux facteurs, qui déterminent le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, influencent fortement la vitesse de réaction. La durée, nécessaire à atteindre le maximum de la coloration pour une quantité de bromure déterminée, est d'autant plus courte que le *pH* du milieu est plus bas et que la concentration de la chloramine est plus élevée. Dans le mode opératoire décrit à la fin du travail, nous avons fixé les deux facteurs ci-dessus de manière à avoir une durée de réaction de 1 à 3 minutes, durée permettant une mesure aisée.

c) *Influence de la quantité de bromure sur la vitesse de réaction*

A conditions égales, la durée nécessaire à atteindre le maximum de coloration varie énormément avec la quantité de bromure présente. Cette durée augmente d'abord, passe par un maximum lorsque la quantité de bromure est approximativement égale à la moitié de celle de la fluorescéine, puis diminue rapidement lorsque le palier de saturation est atteint. Ceci montre nettement l'inconvénient des méthodes antérieures à durée de réaction fixe et explique la forme défavorable de la courbe d'étalonnage représentée à la figure 1.

### 5. Substances étrangères perturbant le dosage photométrique des bromures

a) *Réducteurs*

Ceux-ci consomment immédiatement la chloramine et empêchent ainsi la libération du brome. En particulier, les substances organiques doivent être détruites préalablement par minéralisation sèche en présence d'un adjuvant alcalin.

b) *Ions colorés*

Ceux-ci gênent par leur coloration propre, mais n'entrent pas en considération dans le problème qui nous concerne.

c) *Iodures*

Ceux-ci perturbent le dosage photométrique en développant une coloration analogue (formation du dérivé tétraiodé ou érythrosine). Il est cependant facile de les éliminer préalablement par oxydation sélective avec l'acide nitreux selon le procédé indiqué dans le mode opératoire décrit à la fin du travail.

## 6. Quelques résultats d'analyse

### a) Bromure seul

Tableau 1

Bromure introduit	Bromure trouvé	Erreur absolue
8,84 $\mu\text{g}$	8,82 $\mu\text{g}$	- 0,02 $\mu\text{g}$
6,62 $\mu\text{g}$	6,54 $\mu\text{g}$	- 0,08 $\mu\text{g}$
5,10 $\mu\text{g}$	5,05 $\mu\text{g}$	- 0,05 $\mu\text{g}$
3,76 $\mu\text{g}$	3,70 $\mu\text{g}$	- 0,06 $\mu\text{g}$
2,71 $\mu\text{g}$	2,76 $\mu\text{g}$	+ 0,05 $\mu\text{g}$
1,20 $\mu\text{g}$	1,26 $\mu\text{g}$	+ 0,06 $\mu\text{g}$

### b) Bromure en présence de grandes quantités d'anions étrangers

Tableau 2

Anion étranger	Bromure introduit	Bromure trouvé	Erreur absolue
50 mg $\text{F}^-$	7,50 $\mu\text{g}$	7,49 $\mu\text{g}$	- 0,01 $\mu\text{g}$
50 mg $\text{Cl}^-$	7,50 $\mu\text{g}$	7,52 $\mu\text{g}$	+ 0,02 $\mu\text{g}$
100 mg $\text{Cl}^-$	7,50 $\mu\text{g}$	7,58 $\mu\text{g}$	+ 0,08 $\mu\text{g}$
200 mg $\text{Cl}^-$	7,50 $\mu\text{g}$	7,64 $\mu\text{g}$	+ 0,14 $\mu\text{g}$
100 mg $\text{SO}_4^{2-}$	5,00 $\mu\text{g}$	5,04 $\mu\text{g}$	+ 0,04 $\mu\text{g}$
200 mg $\text{SO}_4^{2-}$	5,00 $\mu\text{g}$	4,98 $\mu\text{g}$	- 0,02 $\mu\text{g}$

### c) Bromure en présence d'iodure

Le bromure a été dosé après élimination de l'iodure selon le mode opératoire décrit à la fin du travail.

Tableau 3

Iodure introduit	Bromure introduit	Bromure trouvé	Erreur absolue
0 $\mu\text{g}$	7,50 $\mu\text{g}$	7,48 $\mu\text{g}$	- 0,02 $\mu\text{g}$
50 $\mu\text{g}$	7,50 $\mu\text{g}$	7,42 $\mu\text{g}$	- 0,08 $\mu\text{g}$
50 $\mu\text{g}$	0 $\mu\text{g}$	0 $\mu\text{g}$	0 $\mu\text{g}$

## 7. Conclusions

Les résultats d'analyse rassemblés au paragraphe 6 permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Le microdosage photométrique de l'anion bromure, en solution aqueuse exempte de substances réductrices et d'ions colorés, fournit d'excellents résultats. On peut déterminer des quantités de bromure comprises entre 0,5 et 10  $\mu\text{g}$  avec une précision de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$  (pour les quantités inférieures à 0,5  $\mu\text{g}$ , la précision laisse à désirer à cause de la forme défavorable de la courbe d'éta-lonnage).
- De fortes quantités de fluorure, de chlorure, de sulfate sont sans influence sur le résultat du dosage. Il en serait probablement de même pour d'autres anions incolores et non réducteurs (nitrates, perchlorates, etc.).
- Les iodures se laissent séparer quantitativement des bromures grâce à l'oxy-dation sélective de l'acide nitreux.

### III. Application du microdosage photométrique à l'analyse des boissons

#### 1. Dosage du brome organique

Le brome organique a été ajouté sous forme de monobromacétate d'éthyle et déterminé selon le mode opératoire décrit au chapitre IV, paragraphe 3. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4  
Dosage du brome organique dans diverses boissons

Boisson analysée (20 ml)	Brome organi- que introduit	Brome trouvé	Erreur absolue	Erreur relative
Vin rouge	51,0 $\mu\text{g}$	49,3 $\mu\text{g}$	— 1,7 $\mu\text{g}$	— 3,3 %
Bière	32,4 $\mu\text{g}$	31,0 $\mu\text{g}$	— 1,4 $\mu\text{g}$	— 4,3 %
Jus de citron	25,1 $\mu\text{g}$	24,2 $\mu\text{g}$	— 0,9 $\mu\text{g}$	— 3,6 %
Cidre doux	52,3 $\mu\text{g}$	51,5 $\mu\text{g}$	— 0,8 $\mu\text{g}$	— 1,5 %

#### 2. Dosage du brome inorganique

Le brome inorganique a été ajouté sous forme de KBr et dosé selon le mode opératoire décrit au chapitre IV, paragraphe 4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.



*Tableau 5*  
*Dosage du brome inorganique dans diverses boissons*

Boisson analysée (10 ml)	Bromure ajouté	Bromure trouvé	Différence avec l'essai sans adjonct.	Erreur absolue	Erreur relative
Vin rouge	0	12,2 µg	—	—	—
Vin rouge	10 µg	22,0 µg	9,8 µg	— 0,2 µg	— 2 %
Vin blanc	0	0,9 µg	—	—	—
Vin blanc	15 µg	15,4 µg	14,5 µg	— 0,5 µg	— 3,5 %
Vin blanc	{ 15 µg Br <sup>-</sup> + 100 µ I <sup>-</sup>	15,6 µg	15,6 µg	+ 0,6 µg	+ 4 %
Bière	0	5,6 µg	—	—	—
Bière	15 µg	19,5 µg	13,9 µg	— 1,1 µg	— 7,4 %
Cidre doux	0	0	—	—	—
Cidre doux	9,7 µg	5,6 µg	5,6 µg	— 4,1 µg	— 42 %
Cidre doux	97 µg	81 µg	81 µg	— 16 µg	— 16,5 %
Cidre doux	970 µg	920 µg	920 µg	— 50 µg	— 5,1 %

### 3. Conclusions

a) *Brome organique*

Le dosage du brome organique, provenant de substances extractibles à l'éther et dont le brome s'hydrolyse facilement en milieu alcalin, fournit des résultats *très satisfaisants* pour quatre types différents de boissons. Les pertes constatées sont faibles et ne dépassent pas 5 %. Le procédé semble donc applicable à toutes les boissons.

b) *Brome inorganique*

Le dosage du brome inorganique fournit de bons résultats pour les boissons renfermant relativement *peu de substances organiques* comme le vin et la bière. Par contre ce dosage, appliqué à une boisson *riche en sucre* comme le cidre doux, conduit à *des pertes importantes au cours de la minéralisation sèche*. Les pertes relatives sont d'autant plus fortes que la quantité de bromure à doser est plus faible.

Le dosage du brome inorganique semble donc limité, sous sa forme actuelle, aux *boissons fermentées* (vin, bière). Pour les boissons riches en sucre (cidre doux, jus de fruit, limonade, etc.), il serait éventuellement possible d'abaisser les pertes au cours de la minéralisation en réduisant la pesée initiale, ceci au détriment de la sensibilité de la méthode.

## IV. Mode opératoire

### 1. Appareil de mesure

Electrophotomètre ELKO II de ZEISS

Filtre S 53

Cuve de 2 cm

Si l'on dispose d'un spectrophotomètre, on effectuera les mesures à la longueur d'onde optimale de 525 nm. Un appareil permettant d'enregistrer les variations de la transmission en *fonction du temps* serait particulièrement utile.

### 2. Réactifs

#### a) Solutions de fluorescéine

N'utiliser que de la fluorescéine d'un haut degré de pureté et au besoin la recrystalliser dans l'alcool dilué. Les solutions, conservées dans des flacons de verre brun, sont stables plusieurs semaines et même davantage.

— *Solution de base à 100 µg/ml:*

Dissoudre 50 mg de fluorescéine dans 2,5 ml NaOH 2 n et diluer à 500 ml.

— *Solution à 12,5 µg/ml pour la photométrie:*

Diluer 25 ml de la solution de base à 200 ml.

— *Contrôle photométrique:*

Pipeter 20 ml de la solution à 12,5 µg/ml, ajouter 2,5 ml NaOH 2 n et diluer à 100 ml. La solution ainsi obtenue, mesurée dans le photomètre ELKO II ZEISS, cuve 1 cm, filtre S 49 doit posséder une densité optique de  $0,415 \pm 0,002$ .

#### b) Solutions de chloramine T

Pour la préparation de ces solutions, on utilisera de l'eau exempte de substances organiques, au besoin de l'eau distillée sur permanganate. Les solutions ainsi obtenues, conservées dans des flacons de verre brun, sont stables plusieurs mois. Leur concentration se laisse facilement contrôler par titrage iodométrique.

— *Solution de base 0,01 m:*

Dissoudre 1,42 g de chloramine T p. a. «Merck» dans 500 ml d'eau.

— *Solution 0,0015 m pour la photométrie:*

Diluer 15 ml de la solution de base à 100 ml.

#### c) Tampon acéto-acétique m de pH 5,0

Mélanger 160 ml  $\text{CH}_3\text{COONa}$  2 m et 90 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 n, puis diluer à 500 ml.

#### d) Solutions-standard de bromure

— *Solution de base à 100 µg  $\text{Br}^-$ /ml:*

Dissoudre 0,1489 g de KBr p. a. «Merck» dans 1 l d'eau. Il est recommandé de pulvériser d'abord le produit et de le sécher 1 h à 110 ° C.

— *Solutions diluées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage:*

Par dilution convenable, il est facile d'obtenir des solutions renfermant de 1 à 10 µg  $\text{Br}^-$  dans 5 ml de solution.

e) *Réactifs divers*

- NaOH 2 n
- KOH alcoolique n
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 n
- NaNO<sub>2</sub> 0,1 m
- Carbamate d'ammonium m
- Ether
- Alcool absolu
- Chloroforme
- Perhydrol «Merck»

Les réactifs ci-dessus doivent être exempts de bromure, ce qui est facile à vérifier en effectuant un «essai à blanc» sans minéralisation selon les paragraphes 3 et 4.

### 3. Dosage du brome organique

(Brome provenant de substances organiques, neutres ou acides, extractibles à l'éther et dont le brome se laisse facilement hydrolyser en milieu alcalin.)

a) *Extraction, hydrolyse et minéralisation*

- Dans une ampoule à décanter de 100 ml, pipeter 20 ml de boisson à analyser. Pour les boissons fermentées (vin, bière), ajouter 10 ml d'eau afin de diluer l'alcool.
- Acidifier avec 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 n, extraire une fois avec 40 ml d'éther, puis deux fois avec 30 ml en agitant chaque fois 2 minutes.
- Verser les solutions étherées à travers un filtre plissé et les réunir dans un ballon rond de 250 ml (verre Jéna) avec RN. Ajouter 50 ml d'alcool absolu et 2 ml de KOH alcoolique n.
- Chauffer 30 minutes à reflux dans un bain-marie de 60 ° C environ, puis connecter le ballon à un réfrigérant descendant et distiller la majeure partie de l'éther. Vers la fin de la distillation, faire monter la température du bain-marie jusqu'à 90—95 ° C.
- Transvaser quantitativement le contenu de ballon dans une capsule de platine à fond plat de 9 cm de diamètre.
- Ajouter 1 ml de carbamate d'ammonium m (transformation de KOH en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et évaporer à sec sur le bain-marie bouillant.
- Sécher 1 h à 105—110 ° C, carboniser prudemment sur une calotte infrarouge, puis terminer la minéralisation par un chauffage de 20 minutes à 450—480 ° C dans le four électrique.
- Après refroidissement, ajouter 20 ml d'eau, couvrir la capsule d'un verre de montre (face convexe tournée vers le bas), introduire 1,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 n et chauffer 5 minutes sur le bain marie bouillant.
- Rincer le verre de montre avec quelques ml d'eau, aspirer le liquide avec une pipette à large ouverture et le verser à travers un filtre Schleicher & Schüll No 589<sup>2</sup> de 7 cm de diamètre.

— Recueillir le filtrat dans un cylindre gradué de 100 ml et laver trois fois avec 10 ml d'eau bouillante. Diluer le filtrat à 60 ml.

b) *Élimination des iodures*

— Après refroidissement à la température ambiante, verser le filtrat dans une ampoule à décanter de 100 ml.

— Ajouter 2 ml  $\text{NaNO}_2$  0,1 m et 10 ml de chloroforme. Agiter énergiquement durant 2 minutes, séparer la phase chloroformique et la jeter. Laver encore deux fois avec 10 ml de chloroforme en agitant chaque fois 1 minute.

— Transvaser quantitativement la phase aqueuse dans un ballon Kjeldahl de 200—250 ml. Introduire une bille de verre et concentrer prudemment à feu nu jusqu'à un volume d'environ 50 ml (élimination de l'excès d'acide nitreux).

*Remarque:* Si l'on est certain que la boisson analysée ne renferme pas d'iodures organiques, on peut supprimer l'opération ci-dessus et traiter le filtrat obtenu sous a) directement selon le paragraphe c).

c) *Préparation de la solution finale*

— Transvaser quantitativement la solution ci-dessus dans une capsule de platine et la neutraliser soigneusement avec  $\text{NaOH}$  2 n (environ 2 ml), puis ajouter un excès de 0,5 ml. Ajouter encore 1 ml de Perhydrol p. a. «Merck» et évaporer à sec sur le bain-marie bouillant.

— Reprendre le résidu avec 6—7 ml d'eau et 0,25 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 n. Diluer la solution obtenue à exactement 10 ml (ballon jaugé).

Si la solution finale est trouble ou opalescente, la filtrer sous vide à travers un petit-creuset de porcelaine  $A_1$ .

— Le dosage photométrique proprement dit s'effectue sur une fraction aliquote de la solution finale selon le mode opératoire décrit au paragraphe 5.

#### 4. Dosage du brome inorganique

a) *Minéralisation*

— Dans une capsule de platine à fond plat de 9 cm de diamètre, pipeter 10 ml de la boisson à analyser (pour les boissons très riches en sucre, réduire cette quantité à 5 ou même 2 ml).

— Ajouter 5 ml  $\text{NaOH}$  2 n, évaporer à sec sur le bain-marie bouillant, sécher 1 h à 105—110 ° C, carboniser prudemment sur calotte infra-rouge et terminer la minéralisation par un chauffage de 30 minutes à 450—480 ° C dans le four électrique.

— Après refroidissement, ajouter 20 ml d'eau, triturer la masse charbonneuse avec un pistil de verre, rincer celui-ci et couvrir la capsule d'un verre de montre (face convexe tournée vers le bas). Introduire 3,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 n et chauffer 5 minutes sur le bain-marie bouillant (abondant dégagement de  $\text{CO}_2$ ).

— Retirer le verre de montre et le rincer avec très peu d'eau. Aspirer le liquide avec une pipette à large ouverture et le verser à travers un filtre Schleicher & Schüll No 589<sup>2</sup> de 7 cm de diamètre. Recueillir le filtrat dans un cylindre gradué de 100 ml. Laver 3 fois avec 10 ml d'eau bouillante. Le filtrat doit alors avoir un volume total d'environ 60 ml.

b) *Elimination des iodures*

— Même mode opératoire qu'au *paragraphe 3b* et même remarque.

c) *Préparation de la solution finale*

— Transvaser quantitativement la solution ci-dessus dans un bécher de 100 ml, la neutraliser soigneusement avec NaOH 2 n (environ 2 ml) puis ajouter un excès de 0,5 ml.

— Chauffer prudemment jusqu'à début d'ébullition et laisser reposer 10 minutes sur le bain-marie bouillant (précipitation des phosphates alcalino-terreux).

— Verser le liquide à travers un filtre Schleicher & Schüll No 589<sup>2</sup> de 7 cm de diamètre, recueillir le filtrat dans une capsule de platine et laver 3 fois avec 5 ml d'eau bouillante.

— Ajouter 1 ml de Perhydrol «Merck» et évaporer à sec sur le bain-marie bouillant.

— Reprendre la résidu avec 6—7 ml d'eau et 0,25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 n. Diluer la solution obtenue à exactement 10 ml (ballon jaugé). Si la solution finale est trouble ou opalescente, la filtrer sous vide à travers un creuset de porcelaine A<sub>1</sub>.

— Le dosage photométrique proprement dit s'effectue sur une fraction aliquote de la solution finale selon le mode opératoire décrit au *paragraphe 5*.

### 5. Dosage photométrique proprement dit

a) *Essai d'orientation*

— Dans un cylindre gradué de 10 ml avec bouchon rodé, introduire 1 ml de solution finale.

— Ajouter 1 ml de tampon acéto-acétique de pH 5,0, 1 ml de solution de fluorescéine à 12,5 µg/ml, diluer exactement à 8 ml et mélanger.

— Introduire d'un coup 1 ml de solution de chloramine 0,0015 m (en soufflant dans la pipette), boucher le cylindre et le retourner rapidement afin d'homogénéiser le mélange, puis verser le liquide dans la cuve 2 cm du photomètre ELKO II.

— En utilisant le filtre S 53, suivre le développement de la coloration jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum (tant que l'intensité de la coloration augmente, l'aiguille du galvanomètre se déplace vers la droite; dès qu'elle diminue, l'aiguille se déplace vers la gauche). A ce moment-là mesurer la transmission *T* contre l'eau.

- Si l'on peut suivre facilement le développement de la coloration en fonction du temps et mesurer la transmission correspondant à son maximum (durée de réaction: 50—200 secondes), la quantité de bromure contenue dans 1 ml de solution finale est inférieure à 10  $\mu\text{g}$ .
- Si dès le début de la mesure, l'intensité de la coloration diminue et qu'il est donc impossible de mesurer la transmission correspondant à son maximum, la quantité de bromure contenue dans 1 ml de la solution finale dépasse nettement 10  $\mu\text{g}$ . On répètera l'essai d'orientation avec des portions de solution finale de plus en plus petites jusqu'à ce qu'on obtienne une intensité de coloration dont on puisse mesurer le maximum en fonction du temps.

b) *Dosage définitif*

Le ou les essais d'orientation permettent, à l'aide de la courbe d'étalonnage, de calculer approximativement la quantité de bromure renfermée dans les 10 ml de solution finale. Lors du dosage définitif, on pipettera une fraction aliquote de cette solution renfermant une quantité de bromure comprise *si possible entre 5 et 7  $\mu\text{g}$*  et effectuera la mesure de T selon le mode opératoire décrit sous a). On effectuera en outre un «essai à blanc» avec tous les réactifs de la photométrie, ce qui fournira la transmission  $T_0$ . La différence ( $T_0 - T$ ) permettra alors de lire la quantité de bromure présente sur la courbe d'étalonnage avec une précision de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ .

c) *Etablissement de la courbe d'étalonnage*

- Effectuer la mesure du T selon le mode opératoire décrit sous a) en utilisant chaque fois 5 ml de solution-standard renfermant des quantités croissantes de bromure (1, 2, . . . 9, 10, 12  $\mu\text{g}$ ).
- Sur un graphique, porter en abscisses les quantités de bromure mise en jeu et en ordonnées les valeurs ( $T_0 - T$ ). On obtient une courbe d'étalonnage, telle qu'elle est représentée à la figure 1, se terminant par un palier horizontal.

### *Résumé*

L'auteur décrit un microdosage photométrique des bromures basé sur la transformation de la fluorescéine en éosine. La méthode proposée constitue une nette amélioration des méthodes plus anciennes de *Hahn* (4) et de *Pohl* (5). Elle permet de doser des quantités de bromures comprises entre 0,5 et 10  $\mu\text{g}$  avec une précision de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ .

Son application à la recherche des agents conservateurs bromés dans les boissons présente encore certaines difficultés; tandis que le dosage du brome organique fournit d'excellents résultats, le dosage du brome inorganique ne semble applicable qu'aux boissons fermentées (vin, bière) renfermant relativement peu de sucre. Un mode opératoire détaillé termine le travail.

### *Zusammenfassung*

Der Autor beschreibt eine photometrische Mikrobestimmung für Bromide, die auf der Umsetzung von Fluorescein in Eosin beruht. Die vorgeschlagene Methode ist eine ein-

deutige Verbesserung der älteren Verfahren von *Hahn* (4) und *Pohl* (5). Sie erlaubt die Bestimmung von Bromidmengen im Bereich 0,5—10  $\mu\text{g}$  mit einer Fehlerbreite von  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ . Ihre Anwendung zur Untersuchung von Getränken auf bromhaltige Konservierungsmittel bereitet noch einige Schwierigkeiten. Während die Bestimmung des organisch gebundenen Broms ausgezeichnete Ergebnisse liefert, scheint die Bestimmung des anorganischen Broms nur für vergorene Getränke (Wein, Bier) anwendbar zu sein, die verhältnismäßig wenig Zucker enthalten. Eine ausführliche Arbeitsvorschrift ist am Ende der Arbeit gegeben.

### Summary

Description of a better photometric method for the microdetermination of bromides, based on the transformation of fluorescein into eosin. With this method 0,5 to 10  $\mu\text{g}$  bromide may be determined within  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ .

This method has been applied to the determination of brominated preservatives in drinks. For organic-bound bromine the results are excellent; for inorganic-bound bromine the application of the method seems to be limited to beer and wine.

### Bibliographie

1. *Souci S. W.* und *Mergenthaler E.*: Fremdstoffe in Lebensmitteln (Bergmann, München 1958).
2. *Woidich K.*, *Schmid L.* und *Gnauer H.*: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **104**, 401—405, 1956.
3. *von Fellenberg Th.*: ces Trav. **42**, 75—76, 1951.
4. *Hahn F.*: Compt. rend. **197**, 245, 1933.
5. *Pohl F.*: Z. analyt. Chem. **149**, 68—73, 1956.